

(54) PREPARATION OF GEL LIKE EMULSION AND OIL IN WATER TYPE EMULSION

(11) 59-46123 (A) (43) 15.3.1984 (19) JP
 (21) Appl. No. 57-154381 (22) 5.9.1982
 (71) POLA KASEI KOGYO K.K. (72) YOSHIE MURAMATSU(5)
 (51) Int. Cl³. B01J13/00,B01F3/08//A61K7/00

PURPOSE: To prepare an oil-in-surfactant type gel like emulsion, by gradually adding an oil phase component to a surfactant continuous phase having an aqueous phase component consisting of a water soluble solvent and water and a nonionic surfactant dissolved therein.

CONSTITUTION: An aqueous phase component wherein a water soluble solvent selected from one kind of more glycols or a derivative thereof (e.g., propylene glycol) and water are within a range of 3:7~8:2 and a nonionic surfactant (e.g., sorbitan fatty acid ester) are dissolved to prepare a surfactant continuous phase. In the next step, an oil phase component (e.g., squalane) is gradually added to prepare an oil in surfactant type gel like emulsion. Because thus obtained gel like emulsion is resistant to agglomeration, it is hardly restricted by various conditions during a production process and a stable O/W emulsion can be easily prepared and, at the same time, the gel like emulsion itself can be utilized as a product.

(54) PREPARATION OF MICROCAPSULE

(11) 59-46124 (A) (43) 15.3.1984 (19) JP
 (21) Appl. No. 57-155538 (22) 7.9.1982
 (71) NIHON SANSO K.K. (72) TETSUYA KIMIJIMA(3)
 (51) Int. Cl³. B01J13/02//A23L1/00,C09J5/00

PURPOSE: To prepare microcapsule simply and safely in high yield, by a method wherein core substance comprising substance which can not keep its powdery form at about room temp. is frozen and ground at low temp. and the above mentioned ground core substance is subsequently mixed with a wall substance under stirring at that temp.

CONSTITUTION: A core substance (e.g., an acrylate type adhesive) comprising substance which can not keep its powdery form because of liquefaction or agglomeration at about room temp. is ground under freezing at a low temp. not causing melting nor agglomeration of the powder and, at this temp., the above mentioned ground core substance is subsequently mixed with a wall substance (e.g., lauryl alcohol) under stirring and coated with the wall substance. By this method, encapsulation can be performed simply and safely in high yield and a microcapsule generating no deterioration nor modification of the above mentioned substances can be prepared.

(54) PREPARATION OF MICROCAPSULE

(11) 59-46125 (A) (43) 15.3.1984 (19) JP
 (21) Appl. No. 57-155539 (22) 7.9.1982
 (71) NIHON SANSO K.K. (72) TETSUYA KIMIJIMA(2)
 (51) Int. Cl³. B01J13/02//A23L1/00,C09J5/00

PURPOSE: To prepare a microcapsule readily and safely in high yield, by a method wherein core substance comprising substance incapable of keeping a powdery form at about room temp. is ground under freezing at low temp. and the obtained powder is mixed with a fine powder having a particle size smaller than that of the obtained one under stirring at the above mentioned low temp.

CONSTITUTION: Core substance (e.g., colored water) comprising substance incapable of keeping a powdery form because of liquefaction or agglomeration at about room temp. is ground under freezing at a low temp. not causing melting nor agglomeration of the powder to obtain a powder which is, in turn, mixed with a fine powder (e.g., a hydrophobic fine silica powder) having a particle size smaller than that of the obtained one under stirring at a temp. in the vicinity of the above mentioned low temp. and coated with said fine powder. By this method, encapsulation can be performed readily and safely in high yield and a microcapsule generation no deterioration nor modification in the above mentioned substances can be prepared.

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭59—46124

⑫ Int. Cl.³
B 01 J 13/02
// A 23 L 1/00
C 09 J 5/00

識別記号

厅内整理番号
8317—4G
7258—4B
6770—4J

⑬ 公開 昭和59年(1984)3月15日
発明の数 2
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ マイクロカプセルの製造法

⑮ 特 願 昭57—155538

⑯ 出 願 昭57(1982)9月7日

⑰ 発明者 君島哲也
横浜市南区別所1—7—2

⑱ 発明者 小石真純
相模原市鶴野森30

⑲ 発明者 佐田友彦

与野市上落合1250—8

⑳ 発明者 谷口正幸

日野市大坂上4—10—1

㉑ 出願人 日本酸素株式会社
東京都港区西新橋1丁目16番7号

㉒ 代理人 弁理士 志賀正武

明細書

1. 発明の名称

マイクロカプセルの製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 粉状とした場合に常温付近では液体になるかあるいは架橋化をおこし粉状を維持できない物質よりなる芯物質を、その粉末が融解または架橋化をおこすことのない低温度で凍結粉碎し、ついでこの温度において上記芯物質を被物質とともに混合搅拌して、芯物質を被物質で被覆するようにしたことを特徴とするマイクロカプセルの製造法。

(2) 粉状とした場合に常温付近では液体になるかあるいは架橋化をおこし粉状を維持できない物質よりなる芯物質を、その粉末が融解または架橋化をおこすことのない低温度で凍結粉碎し、ついでこの温度で上記芯物質を被物質および微粉末とともに混合搅拌して、芯物質を被物質および微粉末で被覆するようにしたことを特徴とするマイクロカプセルの製造法。

3. 発明の詳細な説明

この発明は、特に常温付近で液体または粘着性を有する物質または軟質物質をマイクロカプセル化する方法に関する。

マイクロカプセルは紙圧複写紙をはじめ、医薬、農薬、香料などに広く利用されている。

従来の代表的なマイクロカプセルの製造法としては、ノコアセルベーション法、2段筒貯合法、ミルミル筒合法、気流中乾燥法、空融解分散冷却法、ムオリフィス法、ラスプレードライニング法、気中融解法、無機乳機マイクロカプセル化法などがある。ところがこのような製造法を用いて、水、有機溶剤、水あめ、糊、粘着剤、被覆剤などの常温では液体または粘着性を有する物質もしくは軟質物質をマイクロカプセル化する場合には次のよう欠点がある。すなわち、ノコアセルベーション法では分散器中に上記物質よりなる芯物質を分散させる際、芯物質が粘着性を有する場合には芯物質粒子が付着しあつて集塊化する。また、芯物質と高分子溶液とのおそれおよび比重の調節が

特開昭59- 46124 (2)

芯物質あるいは水や有機溶剤に混ざるかこれと反応する物質等を簡単に高収率でかつ完全にマイクロカプセル化できしかも上記物質の変性、変性が生じることがないマイクロカプセルの製造法を提供することを目的とするものである。

以下、この発明を詳しく説明する。

この発明の製造法に用いられる芯物質としては、水溶液、水分散液、粘着剤、被覆剤、助剤、有機溶剤などの、粉状とした場合に常温付近(40℃～50℃)では液体になるかあるいは液状化をなし粉状を維持できない物質が用いられる。

また、この芯物質を被覆する膜物質としては、芯物質との相互關係によつて決められるが、一般には次のような物質が用いられる。まず、ラウリン酸、ミリスチン酸、ステアリン酸、オレイン酸などの高級脂肪酸、ラクリルアルコール、パルミチルアルコール、ステアリルアルコールなどの高級アルコール、パルミチエンアミド、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミドなどの高級脂肪酸アミド、グリセリン脂肪酸エステルなどの高級脂肪

必要となり、作業が面倒でしかも仕上つたカプセルの特性もよくない。また、6の方法はミクロンオーダーのカプセルを作りにくく、生産効率も低い。さらに5、7、8の方法はトナーのカプセル化に使用されているが、均一な薄厚、完全挿頭のカプセルを作りにくいうえにトナーより粘着性の強い物質の場合には崩壊化を招く。また、1～8の方法は水や有機溶剤を使用するので、水や有機溶剤に混ざれたり、反応する芯物質をカプセル化することができないうえ、有機溶剤の後処理が面倒であり、カプセルを粉体として取り出すためには乾燥が必要であり、火災、爆発の危険性がある。さらに、9の方法は芯物質が軟質物質の場合は芯物質内部に多量の硬物質が混入し、カプセルというよりはむしろ混合物になりやすい。

このように1～9の方法では、いずれの場合も満足のゆくマイクロカプセルを製造することができなかつた。

この発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、常温で液体または粘着性を有する物質もしくは軟

質エスチル、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、オレイン酸鉄、オレイン酸亜鉛、パルミチエン酸などの高級脂肪酸金粉、カルナウバリックス、パラフィンワックス、ビーズワックス、木ロウ、牛脂ワックス、カルダラワックス、ポリエチレンリックス酸化バラフィンワックスなどの天然および石油系ワックス、ロジン系樹脂、テルペン系樹脂など天然および合成樹脂、牛脂などの固形油脂、ゼラチンゼリー、バター、メルトタイプチーズなどの食品、ウッド合金、ニュートン合金などの易融合金などが挙げられる。そして、これら樹物質は、常温付近では固体であり、さらに後述するように低温度での芯物質との混合搅拌の際、その温度で芯物質より崩壊化し、さらに混合搅拌の際に生ずる粒子間の摩擦等によつて粒子間に発生する局所熱の温度における樹物質の粘度が芯物質の粘度より低いことが必要である。なおこれらの粘度の比較は樹物質の崩点又は軟化点付近の温度で行なわれ、そして本発明の方法での樹物質は発生する局所熱

と同時に樹点又は軟化点が約40℃以下である物質を使用して行なうことが好ましい。

つぎに、マイクロカプセル化について説明する。まず、芯物質を液体樹脂などの溶媒を利用して溶解し、この状態で粉末化する。この時の温度は、芯物質の崩壊によつて既り、水溶液、水分散液などでは-20℃程度であり、粘着剤、被覆剤などのように粘着性あるいは易崩壊性のものでは-50℃～-80℃程度である。そして、粉碎機の回転数(粉碎速度)や粉碎周波数を適宜調節して平均粒径1～100μmの粉末とする。

ついで、この粉末を低温度に保つて崩壊あるいは崩解を起さないよう維持しつつ、上記樹物質を加えて混合搅拌し、マイクロカプセル化する。この混合搅拌には、液化ガス用冷却ジャケットを装備したカッター付高周搅拌機を用いることが好ましく、搅拌条件は搅拌速度5,000～20,000rpm、搅拌時間1～10分である。特に、このタイプの搅拌機を用いた場合、上記搅拌条件もこの装置内で実現工場上有利となる。その他の、樹物

操作にはボールミル、カッター付搅拌機、アトライターなども用いることができる。搅拌時の粘度は、上記連結粉碎時の粘度と同程度であり、摩擦熱による温度上昇を防止するため、搅拌機には液化炭素等の冷却剤を通じ、冷却を行いつづける必要がある。また、芯物質の粉末と被物質との混合比は、芯物質の粉末の形状によつても左右され、粉末が球状の場合には被物質は少量で済むが、通常は芯物質の粉末ノリの量に比例して被物質の5～10の重量部とされる。さらに、得られるマイクロカプセルの粒径は、芯物質の粉末の粒径と被物質による制限によつて決められるため、被物質の条件、芯物質と被物質との混合比、混合搅拌の条件によって任意に調節でき、平均粒径ノリ500 nm のマイクロカプセルが良好に得られる。この混合搅拌操作中、被物質の粉末はこの搅拌時の粘度において、上述のように芯物質よりも微粒化されやすいので、この芯物質と被物質の両者が衝突した際、芯物質の表面により微粒化した被物質が物理的に付着した後更に両者の衝突表面

対してノリ～5重層部で十分である。

なお、芯物質は、その粘度が高い場合マイクロカプセルの形状保持力がすぐれて安定性がよいので、低粘度の芯物質の場合はこれに充填剤、増粘剤、ゲル化剤などを加えて増粘もしくはゲル化させておくことが好ましい。また、上記微粉末で芯物質の粉末の表面を補強するようにしてもよい。

このよりなマイクロカプセルの製造法によれば、芯物質を直接粉碎して粉末化し、これに被物質を加えて低粘度下で混合搅拌するものであるので、製造途中で芯物質および被物質のロスが全く無く、収率ノリ95%でマイクロカプセル化でき、工程が簡単で短時間で製造でき、製造熟成も搅拌機のみでよく、したがつて製造コストが著しく低いものとなる。また、すべての工程が低粘度下で行われるので、芯物質および被物質の変性変質がなく不安定な芯物質をもマイクロカプセル化できる。さらに、水や有機溶剤を使用する従来法に比べて、乾燥工程や排液処理が不要となり、かつ作業の安全性も高い。マイクロカプセルの粒径の調整が任

が局部的に摩擦熱が発生し加熱され、被物質の粘度が芯物質の粘度より低いことにより被物質が運動して芯物質の粉末の表面に残りつけられ、これによつて芯物質の粉末は被物質で被覆されることになる。

このようにして得られたマイクロカプセルは、芯物質の粉末が被物質で完全に被覆され常温になつてもサラサクした触感性の良い粉末となる。

また、得られるマイクロカプセルの流动性を一層高めたい場合は、被物質による被覆をより完全にするために上記混合搅拌時に次のようないずれかの条件を満たすものとし、被物質を少量化することもできる。被物質としては、シリカ微粉、各種ベントナイト、液化アルミニウム、カーボンブラック、炭酸カルシウム、タルク、カオリン、液化チタン、セラミック粉末、ファイン陶土およびその金剛土、ポリエチレン、ナイロン、メタアクリレートなどの合成樹脂微粉、でん粉ならびにこれら粉を表面処理した微粉が挙げられる。この微粉の添加量は、芯物質の粉末ノリの重量部に

直にかつ容易に行えるので、目的に応じた粒度のマイクロカプセルを簡単に用意できる。

以下、実施例を示して具体的に説明する。

[実施例1]

アクリレート系粘着剤（株日本化学印製、商品名SKダイナ J504）を充分な粘着力が発揮されるまで架橋および脱溶剤したのち、液体状態で冷却固化しカッター付搅拌機で粉碎し、平均粒径30 nm の連結粉末を得た。この粉末は、ノリ10以上での粘度では粘着性を帯び、粒子どうしが付着しもつて集塊化するが、ノリ10以下での粘度では安定な粉状を維持した。ついで、この粘着剤粉末ノリ10の重層部をノリ10に保持しつつ、それに対するステアリルアルコール（花王石鹼印製、商品名カルコールB0、粒径約2 mm）ノリ重層部を加え、カッター付搅拌機にて混合搅拌した。搅拌速度20,000 rpm で5分間搅拌したところ、上記粘着剤粉末の表面にステアリルアルコールが被覆されたマイクロカプセルが得られた。なお、搅拌終了時の粘度はノリ10であつた。

特開昭59- 46124 (4)

さらに、このカプセルの流动性を高めるため、シリカ微粉（平均粒径 1.6 mm）を 2 斧部加えてカッター付搅拌機中で 1 分以下で混合搅拌を行つた。搅拌速度 20,000 rpm、搅拌時間 1.5 秒。これにより、常温にもどしてもサラサラで流动性の良好なステアリルアルコール・シリカ微粉末混合液を有する粘着剤のマイクロカプセルが収率 100% で得られた。

このマイクロカプセルを薄鋼ステンレススチール板上に散布し、別のステンレススチール板をこれに当てて加圧したところ、ステンレススチール板は互いに弱粘着した。さらに、これを 1.0 分で 1.5 秒間加熱し圧延したところ、強力に粘着した。

〔実験例 2〕

水あめを -50℃ で凍結したのちカッター付搅拌機で粉碎し、平均粒径 1.0 mm の粗粒粉末を得た。この粉末 1/10 の底筒部を無凍化しない温度である -50℃ に保持しつつ、ステアリルアルコールと底筒部とともにカッター付搅拌機にて搅拌速度 20,000 rpm、搅拌時間 5 分にて混合搅拌

し、マイクロカプセルを得た。搅拌終了時の収率は 100% であった。このマイクロカプセルは純水性シリカ微粉（商品名：アエロゲル R-9721）2 斧部を加えて、1/10 以下で 1.5 秒の 0 rpm で 1.5 秒間搅拌した。これにより常温にもどしてもサラサラで流动性にすぐれたステアリルアルコール・シリカ微粉混合液を有する水あめのマイクロカプセルが収率 100% で得られた。

以上説明したように、この発明のマイクロカプセルの製造法は、粉状とした時直結粘着性を持った液体となるかあるいは無凍化を起し、粉状を維持できない物質よりなる粘物質を、その粉末が溶解または無凍化を起すとのない低温度で搅拌粉砕し、ついでこの温度において上記粘物質を液体もしくはこの粘物質と被粉末とともに混合搅拌するものであるので、常温付近で液体または粘着性を有する物質もしくは軟質物質あるいは水や有機溶剤に溶されるかもしれない種々の物質を粘物質とすることができる、これら粘物質を板端で簡単な工程操作で、短時間に、収率 100% で

マイクロカプセルとすることができ、粘着剤、接着剤、涂料はじめとしてトナーなどの中子導体材料、既成品、食品等に利用でき用範囲が非常に広範囲となる。また、従来法に比べて、製造に際し、水や有機溶剤を全く使用しないので乾燥工程や排水処理が不要となり、作業安全性も高い。さらに、任意の粒径のマイクロカプセルを容易に製造することができる、目的に応じた多様性に富むマイクロカプセルを製造できるなどの利点を有する。

出願人 日本放送株式会社

代理人 特理士 志賀正武